

PCT/JP 99/00720

18.02.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 08 APR 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年 3月 4日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第052350号

出願人
Applicant (s):

三洋電機株式会社

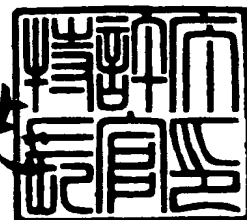
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 3月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3017460

【書類名】 特許願

【整理番号】 NA97-1125

【提出日】 平成10年 3月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/26

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極及びその製造方法及びアルカリ蓄電池

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 野上 光造

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 前田 礼造

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 松浦 義典

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 新山 克彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 米津 育郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 西尾 晃治

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 高野 泰明

【代理人】

【識別番号】 100076794

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 耕二

【連絡先】 03-5684-3268 知的財産部駐在

【選任した代理人】

【識別番号】 100107906

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702954

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極及びその製造方法及びアルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔性ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されたアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極であって、前記活物質の表面部に、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド、ビスマス(Bi)から選ばれる少なくとも 1 種類の水酸化物層が配置されたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極。

【請求項 2】 前記水酸化物層は、コバルトが含有されたコバルト含有水酸化物層であることを特徴とする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極。

【請求項 3】 前記コバルト含有水酸化物層が、アルカリ水溶液と酸素の存在下で加熱処理されたものであることを特徴とする請求項 2 記載のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極。

【請求項 4】 前記ランタノイドは、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)、ユーロピウム(Eu)、イッテルビウム(Yb)からなる群から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極。

【請求項 5】 前記水酸化物層の量は、活物質を含めた全充填量の 0.5～5 重量%とすることを特徴とする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項 6】 多孔性ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填した後、前記活物質上に、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド、ビスマス(Bi)から選ばれる少なくとも 1 種類の水酸化物層を形成したことを特徴とするアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極の製造方法。

【請求項 7】 前記水酸化物層は、コバルトが含有されたコバルト含有水酸化物層であることを特徴とする請求項 6 記載のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極の製造方法。

【請求項 8】 前記コバルト含有水酸化物層が、アルカリ水溶液と酸素の存在下で加熱処理されたものであることを特徴とする請求項 7 記載のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極の製造方法。

【請求項 9】 前記ランタノイドは、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、ユーロピウム(Eu)、イッテルビウム(Yb)からなる群から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 記載のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極の製造方法。

【請求項 10】 前記水酸化物層の量は、活物質を含めた全充填量の 0.5～5 重量%とすることを特徴とする請求項 6 記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

【請求項 11】 前記請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極を用いたアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔性ニッケル焼結基板に活物質が充填されたアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極、その製造方法及びアルカリ蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池には、正極として、焼結式ニッケル極若しくは非焼結式ニッケル極が使用されてきた。非焼結式ニッケル極は、活物質ペーストを発泡ニッケル等の導電性多孔体に直接充填するものであり、製造が簡便ではあるが、ハイレート特性に問題が残るといわれている。

【0003】

一方、焼結式ニッケル極は、多孔性ニッケル焼結基板を導電基体として、ここに活物質塩を用いて化学含浸法により活物質を充填するものであり、活物質が導電基体に密着していることから、ハイレート特性などの高電流密度の用途に適しているといわれている。この結果、焼結式ニッケル極を使用した電池は、その出

力特性を生かして電動工具等に好んで用いられてきている。

【0004】

この焼結式ニッケル極は、非焼結式ニッケル極と比較して相対的に活物質の充填率が小さく、利用率を高める必要があった。そこで、特開平1-200555号公報では、活物質の表面に水酸化コバルト層を形成させ、酸素雰囲気中でアルカリ水溶液存在下で加熱して高次のコバルト酸化物を形成させることにより、利用率を改善させる技術が開示されている。この方法によれば、焼結式ニッケル極に充填された水酸化ニッケル活物質の利用率が高められ、結果として容量密度を大きくすることができた。

【0005】

しかしながら、この技術をもってしても、焼結式ニッケル極を用いた電池においては、充電した状態で50℃程度の高温で長期保存を行うと、充電されたニッケル活物質が焼結基板と接している部分から酸素が発生して自己放電し、容量が低下するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本願発明は、上述した問題点に鑑みてなされたものであって、焼結式水酸化ニッケル極において、高温保存時の容量低下を抑制し、容量密度に優れたアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極を及びそれを用いたアルカリ蓄電池を提供するものである。

【0007】

また、この水酸化ニッケル極の製造方法を提案するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、多孔性ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されたアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極であって、前記活物質の表面部に、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド、ビスマス(Bi)から選ばれる少なくとも1種類の水酸化物層が配置されたことを特徴とする。

【0009】

また、本願発明のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極の製造方法は、多孔性ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填した後、前記活物質上に、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド、ビスマス(Bi)から選ばれる少なくとも1種類の水酸化物層を形成したことを特徴とする。

【0010】

前記水酸化物層としては、コバルトが含有されたコバルト含有水酸化物層を用いるのが好ましい。

【0011】

このコバルト含有水酸化物層は、アルカリ水溶液と酸素の存在下で加熱処理されたものが最適である。このようにして、活物質の分解を抑制し、保存時の容量低下を抑えることが可能となる。

【0012】

上記ランタノイドとしては、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、ユーロピウム(Eu)、イッテルビウム(Yb)からなる群から選択された少なくとも1種を例示することができる。

【0013】

前記水酸化物層の量は、水酸化ニッケルを主体とする活物質を含めた全充填量の0.5～5重量%とするのが、保存特性を向上させ、電極の放電容量を低下させないという観点から、好ましい。

【0014】

更に、上記水酸化ニッケルを主体とする活物質には、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、コバルト、マンガンを固溶させることも可能である。この場合、サイクル数進行に伴う電極の膨化を抑制するという効果を期待できる。

【0015】

上述のとおり準備したアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極を用いることによって、高温での容量低下が抑制されたアルカリ蓄電池が提供できる。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の詳細については以下に詳述するが、本願発明の形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

(活物質充填焼結基板の作製)

ここでは、以下の各実験で使用するベースとなる、活物質が充填された多孔性ニッケル焼結基板の作製方法について説明する。

【0017】

カーボニルニッケル粉末と結着剤とを混練して、ニッケルスラリーを準備する。次に、厚さ50ミクロンを有するパンチングメタルに、ニッケルスラリーを塗着して、乾燥後、還元雰囲気中で焼結して多孔性ニッケル焼結基板を得た。この多孔性ニッケル焼結基板の多孔度は約85%であり、厚みは0.65mmである。この多孔性ニッケル焼結基板を、比重1.75の硝酸ニッケル、硝酸コバルトの混合水溶液（ニッケルとコバルトの原子比は10：1）に浸漬し、基板中に含浸した硝酸ニッケルと硝酸コバルトの混合物を25%のNaOH水溶液で活物質化させる工程を6回繰り返し、水酸化ニッケル活物質を充填した。

【0018】

ここで添加したコバルトは、水酸化ニッケル極の膨化を抑制するために、従来から添加されているものである。以下の各実験では、このようにして得た水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填した活物質充填焼結基板を用いている。

(実験1)

この実験1では、上記方法により水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填した基板を、後述する各種硝酸塩水溶液に浸漬した。各種硝酸塩水溶液としては、各種添加元素の3重量%の各種硝酸塩水溶液（カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタンLa、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYb、ビスマスBiの各硝酸塩の水溶液）を準備した。ここで、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジム、ユーロピウム、イッテルビウムはランタノイドである。硝酸塩水溶液（Ca、Sr、Sc、Y、ランタノイド、Bi、の1種以上）に浸漬後、80℃、25%のNaOH水溶液中に浸漬して、各種水酸化物層を形成させ、10種類の各種水酸化ニッケル極を得、その優位性

を調べた。この結果、水酸化ニッケルを主体とする活物質上に各種水酸化物層が形成され、活物質の表面部に各種水酸化物層が配置された構成となっている。

【0019】

尚、これらの活物質についてX線回折を行うと、水酸化ニッケルのピーク以外に各水酸化物層のピークが観察され、これらの水酸化物の形成が確認された。

【0020】

これらの操作により形成される各種水酸化物層は、その元素あるいはその組み合わせによらず $5 \sim 6 \text{ mg/cm}^2$ とほぼ一定値で、含浸充填させた活物質と合わせた全充填量に対し、約3重量%に相当する。

【0021】

一方、比較例1として、上記水酸化物層を形成しない電極を準備し、これを比較電極Xとする。

【0022】

また、比較例2として、水酸化コバルトの単一層のみを水酸化ニッケル活物質の表面に形成した後、アルカリ水溶液と酸素の存在下で加熱処理を行った電極を作製した。この加熱処理は、空气中80℃で1時間保持するというものであり、前記水酸化コバルトの単一層を形成するに際し、3重量%の硝酸コバルト水溶液を用いている。尚、この比較電極Yは、特開平1-200555号公報に開示された技術思想に近いものである。

【0023】

こうして得た各種の水酸化ニッケル極（正極）と、水素吸蔵合金電極（負極）を組み合わせ、電池容量が1.0Ahのニッケル-水素蓄電池を作製した。この電池の電解液には、6規定の水酸化カリウム水溶液が使用されている。

【0024】

そして、このようにして準備された上記各種電池の電池特性を比較した。この時の実験条件は、各電池を充電電流100mAで16時間充電した後、1.0Vに達するまで放電するという充放電サイクルを、室温にて10回繰り返し、11サイクル目の充電を行った後、50℃で2週間保存した。この電池を室温に戻して1.0Vに達するまで放電させ、10サイクル目の放電容量と比較することにより、残存容量を求め

た。

【0025】

このようにして、10サイクル目と11サイクル目の放電容量を比較し、その比率により、高温50℃での保存特性を評価した。

【0026】

保存特性は高い程好ましく、電池特性の秀逸性を示すものであり、次のように算出される。

【0027】

保存特性 (%) = (11サイクル目の放電容量 / 10サイクル目の放電容量) × 100

この結果を、表1に示す。

【0028】

【表1】

電極名	水酸化物層	保存特性(%)
電極1	Ca(OH) ₂	64
電極2	Sr(OH) ₂	58
電極3	Sc(OH) ₃	64
電極4	Y(OH) ₃	66
電極5	La(OH) ₃	58
電極6	Pr(OH) ₃	59
電極7	Nd(OH) ₃	58
電極8	Eu(OH) ₃	61
電極9	Yb(OH) ₃	63
電極10	Bi(OH) ₃	62
電極X	—	49
電極Y	—	54

【0029】

この表1の結果から、電極1～電極10を用いた電池の保存特性は、比較例の各電池に比べて優れており、各種水酸化物層の配置形成による優位性が理解できる。

【0030】

尚、形成させる水酸化物層の量については、水酸化ニッケル活物質も含めた全充填量の0.5～5重量%とするのが、保存特性向上の効果を、水酸化ニッケル極の放電容量を低下させないということから好ましい。

(実験2)

ここでは、水酸化ニッケルを主体となる活物質の表面に各種水酸化物層を形成し、これらの水酸化物層を加熱処理した場合の優位性を調べた。

【0031】

先ず、実験1において用いたカルシウム、イットリウム、ビスマスの硝酸塩水溶液を用い、加熱処理をしない極板3種類と、加熱処理をした極板3種類を準備した。この加熱処理の条件は、NaOH水溶液に浸漬して水酸化物層とした後、過剰なNaOH水溶液を除去し、乾燥させずに湿潤状態で、空气中80℃で1時間保持するというものである。

【0032】

この時に、カルシウム、イットリウム、ビスマスの水酸化物のX線回折パターンは、ピークがブロードになり、ピーク強度小さくなった。特に、イットリウム水酸化物のピークは僅かに識別できる程度であった。

【0033】

加熱処理無しの電極1～3と、加熱処理有りの電極11～13とを用いて、上記実験1同様の電池を作製し、保存特性を比較した。尚、電極1～3の電池は上記実験1で使用したものと同一である。実験条件は、上記実験1と同一である。

【0034】

【表 2】

電極名	水酸化物 層	加熱処理 有無	保存特性 (%)
電極 11	Ca(OH) ₂	有り	68
電極 12	Y(OH) ₂	有り	69
電極 13	Bi(OH) ₂	有り	70
電極 1	Ca(OH) ₂	なし	64
電極 2	Y(OH) ₂	なし	58
電極 3	Bi(OH) ₃	なし	64

【0035】

この表 2 の結果より、加熱処理を行った電極 11、12 及び 13 を用いた電池の方が、加熱処理を行わないもの（電極 1、2 及び 3）に比べて、保存特性が優れていることが理解できる。

【0036】

上記加熱処理の温度としては 60℃～100℃ の範囲内で、空气中即ち酸素の存在下で行うとよいことが、別の実験において知得された。この温度範囲より低いときには、この操作特有の効果が観察されない。一方、この温度範囲より高い時には、活物質の分解や、多孔性ニッケル焼結基板の腐食を招き、電池特性を低下させてしまう。

(実験 3)

この実験 3 では、水酸化ニッケルを主体とする活物質の表面に、各種水酸化物層を形成し、更にこの上に水酸化コバルト層を形成して、加熱処理を行った場合の優位性を調べた。

【0037】

先ず、上記実験 2 において用いた硝酸カルシウム水溶液、硝酸イットリウム水溶液、硝酸ビスマス水溶液を用いて各水酸化物層を形成し、それぞれ加熱処理を行った 3 種類の極板を準備した。この場合、形成された各水酸化物層には、コバ

ルトは含有されていない。また、カルシウムとストロンチウムの混合硝酸塩水溶液を用いて各水酸化物層を形成し、加熱処理をした極板も準備した。

【0038】

これらに対して、コバルト含有水酸化物層の秀逸性を検討するために、カルシウムとコバルト、スカンジウムとコバルト、イットリウムとコバルト、ランタンとコバルト、イッテルビウムとコバルト、ビスマスとコバルト、これらの混合硝酸塩溶液を用いてコバルト含有水酸化物層を形成し、加熱処理をした6種類の極板を準備した。尚、混合硝酸塩溶液とは、各硝酸塩をそれぞれ1:1の重量比で混合させた3重量%の硝酸塩水溶液を意味する。

【0039】

上記6種類の極板をX線回折により分析したところ、水酸化ニッケルのピーク以外にそれぞれの水酸化物のピークと、オキシ水酸化コバルトを含むコバルト化合物に帰属されるブロードなピークが観察された。各添加元素のイオン半径から、各水酸化物にはコバルトが固溶しているものと、推察される。

【0040】

上記極板を用い前記実験2と同様にして水酸化ニッケル極を作製し、電池を組み立て電池の保存特性を比較した。実験条件は、上記実験1、実験2と同一である。この結果を表3に示す。

【0041】

【表 3】

電極名	水酸化物層	保存特性 (%)
電極 11	Ca(OH)2	68
電極 12	Y(OH)3	69
電極 13	Bi(OH)3	70
電極 14	Ca(OH)2、Sr(OH)2 の混合物	69
電極 15	Ca(OH)2、Co(OH)2 の混合物	72
電極 16	Sc(OH)3、Co(OH)2 の混合物	76
電極 17	Y(OH)3、Co(OH)2 の混合物	77
電極 18	La(OH)3、Co(OH)2 の混合物	72
電極 19	Yb(OH)3、Co(OH)2 の混合物	74
電極 20	Bi(OH)3、Co(OH)2 の混合物	75

【0042】

この表 3 に示されたとおり、電極 11 と電極 14 および 15、電極 12 と電極 17、電極 13 と電極 20 との比較から、水酸化物層は 1 種類の金属元素から構成するだけではなく 2 種類以上とするのが好ましい。

【0043】

更に、電極 14 と電極 15～20 との比較から、水酸化物層へ混入させるものとしては、コバルトが最適であることが理解できる。

【0044】

尚、活物質上に形成させる水酸化物層の総量については、水酸化ニッケル活物質も含めた全充填量の 0.5～5 重量%である。また、別の実験結果からコバルト水酸化物の量としては、全充填量の 0.5 重量%以上 3 重量%未満が適当なことが知得された。

【0045】

本実験では、水酸化物の混合物を作製するときに、それぞれの硝酸塩を混合し

て混合水酸化物を析出させたが、2回の工程で別々に水酸化物を析出させ、加熱処理を行ってもほぼ同じ効果が得られた。即ち、電極17を例にとると、イットリウム水酸化物を形成後コバルト水酸化物を形成させた極板、或いはコバルト水酸化物を形成させた後イットリウム水酸化物を形成させた極板に加熱処理を行っても、電極17の場合とほぼ同じ効果が得られた。

【0046】

【発明の効果】

以上詳述したとおり、本願発明によれば焼結式の水酸化ニッケル極の高温時における保存特性を改善することができ、電池特性に優れたアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極が提供できる。また、かかる水酸化ニッケル極を用いたアルカリ蓄電池の電池特性を向上させるものであり、その工業的価値は極めて大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 焼結式のアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル極の高温での充電受入れ性を改善し、酸素発生を抑制する。

【構成】 多孔性ニッケル焼結基板に充填された水酸化ニッケルを主体とする活物質の表面部に、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド、ビスマス(Bi)から選ばれる少なくとも1種類の水酸化物層を配置形成する。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000001889

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

【氏名又は名称】

三洋電機株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100076794

【住所又は居所】

群馬県邑楽郡大泉町坂田一丁目1番1号 三洋電機
株式会社 情報通信事業本部

【氏名又は名称】

安富 耕二

【選任した代理人】

【識別番号】

100107906

【住所又は居所】

群馬県邑楽郡大泉町坂田一丁目1番1号 三洋電機
株式会社 半導体事業本部 事業推進統括部 知的
財産部

【氏名又は名称】

須藤 克彦

特平10-052350

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社